

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-41120

⑤ Int. Cl.<sup>9</sup>

C 08 G 75/23

識別記号

NTV

庁内整理番号

8721-4 J

⑬ 公開 平成3年(1991)2月21日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全7頁)

⑭ 発明の名称 芳香族ポリスルホン共重合体及びその製造方法

⑮ 特 願 平1-176874

⑯ 出 願 平1(1989)7月7日

⑰ 発 明 者 石 倉 許 志 広島県大竹市玖波 4-13-5  
 ⑰ 発 明 者 宇 田 眞 三 広島県大竹市玖波 6-8-2  
 ⑰ 出 願 人 ダイセル化学工業株式 大阪府堺市鉄砲町1番地  
 会社

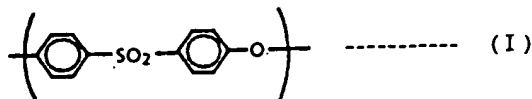
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

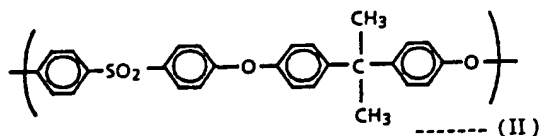
芳香族ポリスルホン共重合体及び  
 その製造方法

## 2. 特許請求の範囲

## (1) 次式:

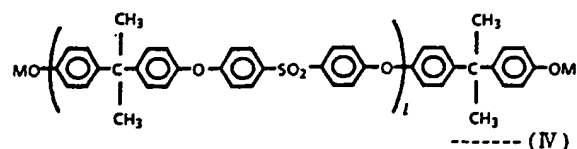
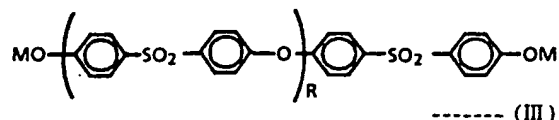


で示される繰り返し単位及び次式:



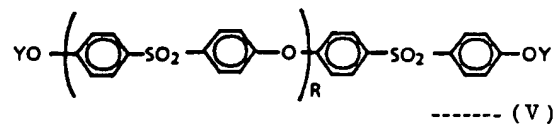
で示される繰り返し単位を有し、N,N-ジメチルホルムアミド中1g/dlの溶液の25°Cにおける還元粘度(η<sub>red</sub>)が0.1dl/g以上であることを特徴とする新規芳香族ポリスルホン共重合体。

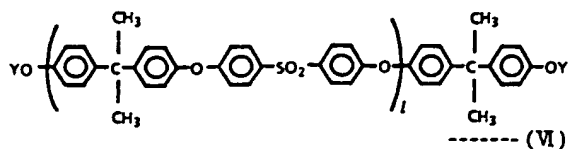
## (2) 次式(III)及び(IV)の化合物を



(R, Iは、0以上の整数でいずれか一方は0ではない。Mはアルカリ金属原子を表す。)極性溶媒中で反応させることを特徴とする。N,N-ジメチルホルムアミド中1g/dlの溶液の25°Cにおける還元粘度(η<sub>red</sub>)が0.1dl/g以上である芳香族ポリスルホン共重合体の製造方法。

## (3) 式(V)及び式(VI)の化合物を





(R, lは、0以上の整数でいずれか一方は0ではない。YはH又はアルカリ金属原子を表す。)極性溶媒中アルカリ金属の炭酸塩の存在下で反応させることを特徴とするN,N-ジメチルホルムアミド中1g/dlの溶液の25°Cにおける還元粘度( $\eta_{\text{red}}$ )が0.1dl/g以上である芳香族ポリスルホン共重合体の製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### (産業上の利用分野)

本発明は、新規芳香族ポリスルホン共重合体及びその製造方法に関し、更に詳しくは、耐熱性機械強度、透明性に優れ且つ成形加工性に優れた新規芳香族ポリスルホン共重合体及びその製造法に関する。

(従来技術)

とDCDPSとの求核置換反応により製造することができる。

#### (発明が解決しようとする課題)

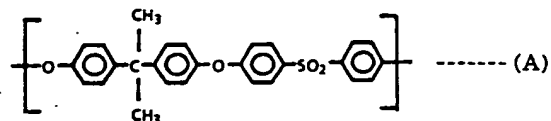
前述のポリスルホンは、極めて僅少の吸水性を有するが、プリント回路板等を形成する場合には耐熱性が十分でない。

一方、前述のポリエーテルスルホンは、耐熱性は十分であるが吸水性が高く、やはりプリント回路板等の用途には不適当である。

ポリスルホンとポリエーテルスルホンのブレンド物は混合割合と吸水性との間の比例関係を示すが、ポリスルホンにより加熱成形性には悪影響がある。更に、このブレンド物から製造された成形品は両組成分の非相溶性により不透明となり本質的な欠点がある。

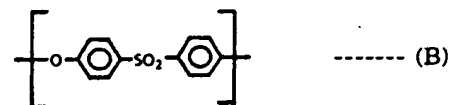
米国特許4175175明細書にはビスフェノールA及びビスフェノールSとDCDPSとの重縮合により得られる共重合物の製法についての記載があるが、実際にはビスフェノールSとDCDPSとの反応はビスフェノールSの求核性が小さいため、

#### 以下の式(A)



で表される構造単位を有するポリスルホンはアモコ社よりUdelという商標で知られており、この樹脂は、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン[ビスフェノールA]のアルカリ金属塩と4,4'-ジクロロジフェニルスルホン[DCDPS]との求核置換反応により製造することができる。

#### また、以下の式(B)



で表される構造単位を有するポリエーテルスルホンはICI社よりVicticx PESという商標で知られているが、この樹脂は、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン[ビスフェノールS]のアルカリ金属塩

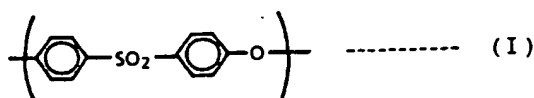
200°C以上の反応温度が必要であり、一方ビスフェノールAとDCDPSとの反応は200°C以上に上げると系内に存在するアルカリによりビスフェノールAが分解してしまうため高重合度の共重縮合物は得られない。

特開昭62-273228号公報には、ポリスルホンブロックとポリエーテルスルホンブロックからなる共重縮合物の例が開示してあるが、本質的にブロック性の高い共重縮合物である。

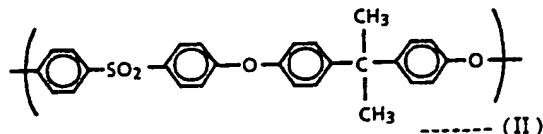
#### (課題を解決するための手段)

本発明者らは、上記の問題点を解決するべく鋭意検討した結果、ポリスルホンの構造単位とポリエーテルスルホンの構造単位がランダムに分布した芳香族ポリスルホン共重合体であれば、熱的に安定で、しかも吸水率も小さく、機械物性及び耐薬品性に優れ、更に透明である成形用樹脂が得られることを見だし本発明を完成するに至った。

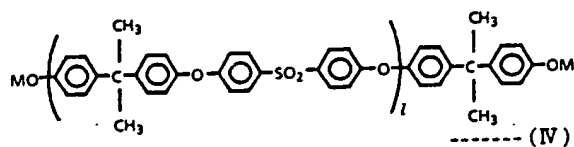
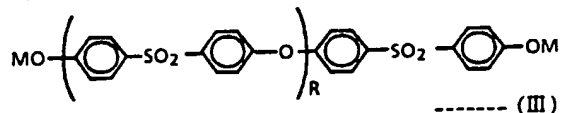
すなわち本発明の新規芳香族ポリスルホン共重合体は、次式：



で示される繰り返し単位及び次式:



で示される繰り返し単位を有し、N,N-ジメチルホルムアミド中1g/dlの溶液の25°Cにおける還元粘度( $\eta_{\text{red}}$ )が0.1dl/g以上であることを特徴とし、その製造方法は、次式(III)及び(IV)の化合物を

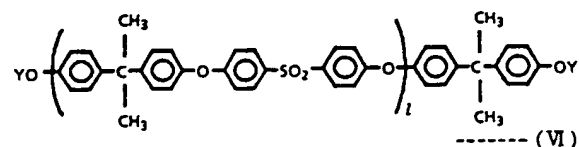
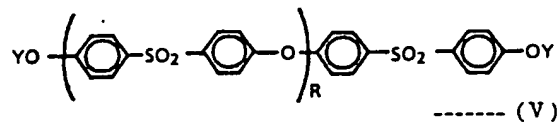


が互いに無秩序に直鎖状に連結して構成されている。共重合体中における(I)式の単位数と(II)式の単位数との割合は格別限定されるものではない。

本発明の新規芳香族ポリスルホン共重合体の末端は、フェノール性水酸基、フェノール性水酸基のアルカリ金属塩であるか、もしくは、 $\text{CH}_3\text{O---}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O---}$ 、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{O---}$ 、 $\text{i-Pr---O---}$ 、 $\text{m-BuO---}$ 、 $\text{t-Bu---O---}$ 、 $\text{i-BuO---}$ 、 $\text{Aec---BuO---}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{---SO}_2\text{---C}_6\text{H}_4\text{---O---}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CH}_2\text{O---}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH---CH}_2\text{O---}$ などでブロックされていてもよい。

本発明の新規芳香族ポリスルホン共重合体は、この共重合体をN,N-ジメチルホルムアミドに溶解してその濃度を1.0g/dlにした時、この樹脂溶液の25°Cにおける還元粘度( $\eta_{\text{red}}$ )が0.1dl/g以上であるような分子量を有する共重合体である。 $\eta_{\text{red}}$ が0.1dl/g未満であるような重合度の場合には、共重合体の機械的強度、耐熱性が劣り、実用性に乏しくなる。

(R, lは、0以上の整数でいずれか一方は0ではない。Mはアルカリ金属原子を表す。)極性溶媒中で反応させることもしくは、次式(V)及び(VI)の化合物を



(R, lは、0以上の整数でいずれか一方は0ではない。YはH又はアルカリ金属原子を表す。)極性溶媒中でアルカリ金属炭酸塩の存在下で反応させることを特徴とするものである。

本発明の新規芳香族ポリスルホン共重合体は、(I)式で示される単位が1個又は、この単位が複数個連結してなる連結体と(II)式で示される単位が1個又はこの単位が複数個連結してなる連結体と

本発明の共重合体は、次のようにして製造される。すなわち、(III)式で示される化合物と(IV)式で示される化合物とを極性溶媒中で反応させるか、もしくは、(V)式で示される化合物と(VI)式で示される化合物をアルカリ金属の炭酸塩の存在下、極性溶媒中で反応させることにより得ることが出来る。

(III),(IV)式に示される化合物においてMはアルカリ金属原子を表し、具体的には、ナトリウム原子、カリウム原子が低価格の割には反応性が高いことより好ましい。(V),(VI)式に示される化合物においてYは水素原子もしくは、アルカリ金属原子を表し、アルカリ金属原子はナトリウム原子もしくは、カリウム原子が低価格の割には反応性が高いことにより好ましい。

本発明の共重合体を製造するために用いられる極性溶媒とは、非プロトン性の極性溶媒で、反応温度及びアルカリ存在下にて反応を阻害しないものであれば特に制限はないが、反応温度にて(III),(IV)式もしくは、(V),(VI)式の化合物及び生成共

重合体を十分に溶解せしめる溶媒であることが好ましい。そのような溶媒の具体的な例としては、 $N,N$ -ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、 $N,N$ -ジメチルアセトアミド、 $N$ -メチル-2-ピロリドン、スルホラン、クロルベンゼンなどを挙げることが出来る。

本発明の共重合体を製造するために用いられる極性溶媒の使用量は、(III)、(IV)式もしくは、(V)、(VI)式の化合物及び生成共重合体を溶解せしめるに充分な量であることが好ましい。

本発明の共重合体をアルカリ金属の炭酸塩の存在下で反応させる場合には、用いるアルカリ金属の炭酸塩としては、炭酸ナトリウム又は炭酸カリウムが好ましく、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムも用いることができ、これらは併用してもかまわない。アルカリ金属炭酸塩の使用量は、化合物(V)、(VI)中に含まれる末端フェノール性水酸基を末端フェノレートに変えうるに充分な量であれば特に制限はない。

リスルホン共重合体を生成するものである。従って、生成重合体の数平均分子量は(III)[(V)]及び式(IV)[(VI)]の化合物の分子量の平均値として得られる。

本発明の共重合体の末端基は、反応終了後ではアルカリ金属のフェノレートの形で存在する。従って、適宜末端処理剤により熱的に安定な形、もしくは、種々の官能基を有するものに変化させることができる。そのような末端処理剤としては、末端フェノレートと反応するものであれば特に制限はないが、生成共重合体に熱的な安定性を付与する目的からは、塩化メチル、ヨウ化メチル、塩化ベンジル、4-クロロフェニルスルホニルベンゼンなどが好ましい。

反応終了後、共重合体の分離及び精製においては、公知の方法を適用できる。例えば、反応溶媒中に析出した塩(アルカリハライド)もしくは過剰のアルカリ金属の炭酸塩が存在すれば、それをろ別したのち、ろ液である共重合体溶液を通常は、共重合体の非溶媒に滴下するか、逆に共重合体の

本発明の共重合体を製造するための反応温度は $100^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ の範囲内で行われ、好ましくは、 $120^{\circ}\text{C}\sim 240^{\circ}\text{C}$ の範囲内である。

本発明の共重合体を製造するときの反応は、実質上無水条件で行われる。式(III)、(IV)の化合物が十分に無水状態である場合にはそのまま反応に用いればよいが、そうでない場合もしくはアルカリ金属炭酸塩の存在下で反応させる場合には、系を無水状態に保つために適宜、共沸脱水溶媒を使用して共沸脱水条件下で反応を行う方法、もしくは反応溶媒の沸点下で水を蒸留留去させながら反応させる方法、もしくは $\text{N}_2$ 気流下で水を留去させながら反応させる方法などを用いることができる。

本発明の共重合体は下記の反応機構により合成される。すなわち前記式(III)[(V)]もしくは式(IV)[(VI)]の化合物の末端のフェノキサイドアニオンが式(III)[(V)]もしくは式(IV)[(VI)]の化合物の主鎖中のエーテル結合にアタックし、エーテル交換反応を起こすことにより無秩序な配列の芳香族ポ

非溶媒を重合体溶液に加えることにより目的とする共重合体を析出させることができる。共重合体の非溶媒として、通常用いられるものの代表例としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、水などを挙げることができるが、これらは単独でも二種以上の混合物として使用してもよい。

#### (発明の効果)

本発明の製法は、0アルカリ末端のポリスルホンポリマー同志を混合して反応させることにより、安定な分子量の芳香族ポリスルホン共重合体が簡便に得られる方法である。また、本発明によって得られる共重合体は、その優れた耐熱性、熱安定性、高い機械強度及び透明性や成形性によりプリント回路板、電気絶縁用途、耐熱部品、調理用具、コーティング材料等に使うことが出来る。

#### (実施例)

本発明を以下の実施例及び比較例にて詳細に説明するが、これをもって本発明を制限するものではない。

生成重合体の分子量測定は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより行った。(装置 島津製作所製 LC-5A, カラム Shodex AD-805+AD-803+AD-802 連結, 溶出液 N,N-ジメチルホルムアミド(LiBr 含), 流速 1ml/min, カラム温度 40°C, 検出器 RI (40°C), 分子量はポリエチレンオキサイド換算分子量)

#### 実施例 1

攪はん機, 窒素導入管, 温度計及び先端に受器を付した凝縮器とを備えた 1l フラスコ内に、2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン 45.66g(0.2モル), 4,4'-ジクロロジフェニルスルホン 45.94g(0.160モル), 無水炭酸カリウム 55.28g(0.4モル)及びN,N-ジメチルアセトアミド(DMAC)300gを仕込み、30分間窒素ガスを導入し、系内を窒素に置換した。温度を反応液の沸点まで上昇させ、2時間かけて約60gのDMACを留出させた。同時に約3.6gのH<sub>2</sub>Oが留去れた。その後、還流状態で更に4時間反応させた(この段階でOK末端ポリスルホンオリゴマーが得られている)

攪はん機, 窒素導入管, 温度計及び先端に受器を付した凝縮器とを備えた 1l フラスコ内に、2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン 45.66g(0.2モル), 4,4'-ジクロロジフェニルスルホン 56.39g(0.1964モル), 無水炭酸カリウム 55.28g(0.4モル)及びN,N-ジメチルアセトアミド(DMAC)300gを仕込み、30分間窒素ガスを導入し、系内を窒素に置換した。温度を反応液の沸点まで上昇させ、2時間かけて約60gのDMACを留出させた。同時に約3.6gのH<sub>2</sub>Oが留出された。その後、還流状態で更に4時間反応させた(この段階でOKに末端ポリスルホンが得られている。)後、ICI社製 ピクトレックス; PES 5003p (OH末端ポリエーテルスルホン)60gをDMAC 170gに溶解させて添加し、更に4時間DMACの沸点で反応を行った。この間にDMAC約20gを留出させた。100°Cまで降温し、塩化メチルガスを300ml/minで30分間吹き込んだ。温度を室温まで戻し析出した塩及び過剰の炭酸カリウムをろ別し、ろ液を大量のメタノール中に注いで生成ポリマーを沈

る。)後、ICI社製 ピクトレックス; PES 5003p (OH末端ポリエーテルスルホン)60gをDMAC 170gに溶解させて添加し、更に4時間DMACの沸点で反応を行った。この間にDMAC約20gを留出させた。この間の分子量変化をGPCで追跡した。その結果を第1図に示した。

第1図からわかるように、反応1~2hr後において、-OK末端ポリスルホンオリゴマーのピークと-OH末端ポリエーテルスルホンとのピークが1つになり本発明の共重合体が得られていることがわかる。

反応終了後、温度を室温まで戻し、析出して塩及び過剰の炭酸カリウムをろ別し、ろ液を大量メタノール中に注いで生成ポリマーを沈殿させた。生成ポリマーを単離し、数回メタノールで洗浄した後、150°Cで3時間減圧乾燥した。

得られたポリマーの収率は、92%で1.0%wt/volのN,N-ジメチルホルムアミド溶液中での25°Cでの還元粘度( $\eta_{red}$ )は0.20dl/gであった。

#### 実施例 2

殿させた。生成ポリマーを単離し、数回メタノールで洗浄したのち、150°Cで3時間減圧乾燥させた。

得られたポリマーの収率は、97%で1.0%wt/volのN,N-ジメチルホルムアミド溶液中での25°Cでの還元粘度( $\eta_{red}$ )は0.39dl/gであった。GPC測定による数平均分子量( $\bar{M}_n$ )は16,500で、その反応前後のポリマーのクロマトグラムを第2図に示した。このポリマーを285°Cで5cm×5cm×1mmにプレス成形したところ成形品は透明であった。又、このポリマーのガラス転移温度は193°Cと215°Cの2本を示し、それぞれの単独ポリマーのいずれとも異なる値を示した。又、得られたポリマーのクロロホルムに対する溶解性を調べたところ大部分が可溶であった。一方、ポリスルホンとポリエーテルスルホンのブレンド物はクロロホルムに不溶であった。

以上のことより、得られたポリマーがポリスルホンとポリエーテルスルホンとの単なるブレンド物でなく、ポリスルホンユニットとポリエーテル

スルホンユニットを無秩序な配列で有する共重合体であることがわかる。

#### 比較例 1

攪はん機、窒素導入管、温度計及び先端に受器を付した凝縮器とを備えた1ℓSUSフラスコ内に、2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン 22.83g(0.100モル)、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン 25.03g(0.100モル)、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン 56.27g(0.196モル)、無水炭酸カリウム 55.28g(0.400モル)及びDMAC300gを仕込み、30分間窒素ガスを導入し、系内を窒素に置換した。温度を反応液の沸点まで上昇させ、18時間反応させた。この間に約80gのDMACを留出させた。同時に約3.6gのH<sub>2</sub>Oが留去された。

この間の分子量の変化を随時サンプリングしてGPCにより追跡した。その結果を第3図に示した。第3図より18hr反応後でも高々数平均分子量( $\bar{M}_n$ )は9,000程度の分子量のものしか得られなかった。

#### 比較例 2

攪はん機、窒素導入管、温度計及び先端に受器を付した凝縮器とを備えた1ℓSUSフラスコ内に、2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン 22.83g(0.100モル)、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン 25.03g(0.100モル)、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン 56.27g(0.196モル)、無水炭酸カリウム 55.28g(0.400モル)及びスルホラン 200gを仕込み、30分間窒素ガスを導入し、系内を窒素に置換した。温度を235°Cまで上昇させ12時間反応させた。この間に約3.6gのH<sub>2</sub>Oが留去された。

この間の分子量の変化を随時サンプリングしてGPCにより追跡した。その結果を第4図に示した。第4図よりわかるように、高々数平均分子量( $\bar{M}_n$ )は5,000程度のものが最初に得られるが、その後は、分子量が低下するようになる。

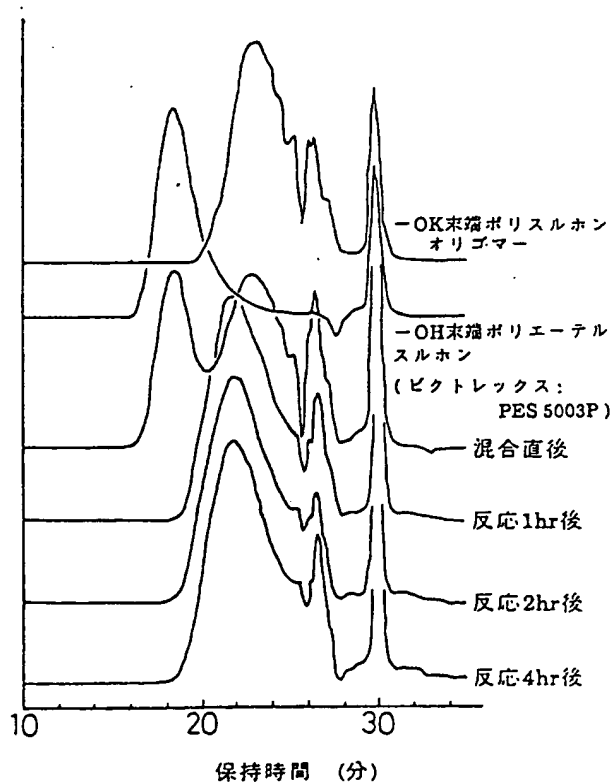
比較例1,2より本発明の共重合体を直接モノマーから合成することが困難であることがわかる。

#### 4. 図面の簡単な説明

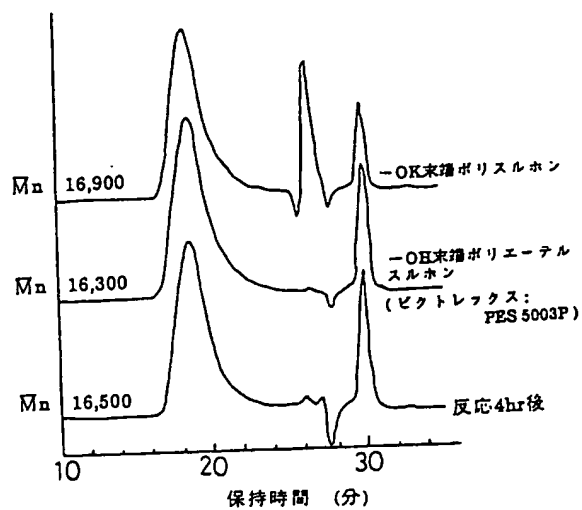
第1図は、実施例1の反応における状況を示すGPCのクロマトグラム。第2図は、実施例2の反応における状況を示すGPCのクロマトグラム。第3図は、比較例1の反応における分子量変化を示すグラフ。第4図は、比較例2の反応における分子量変化を示すグラフ。

特許出願人 ダイセル化学工業株式会社

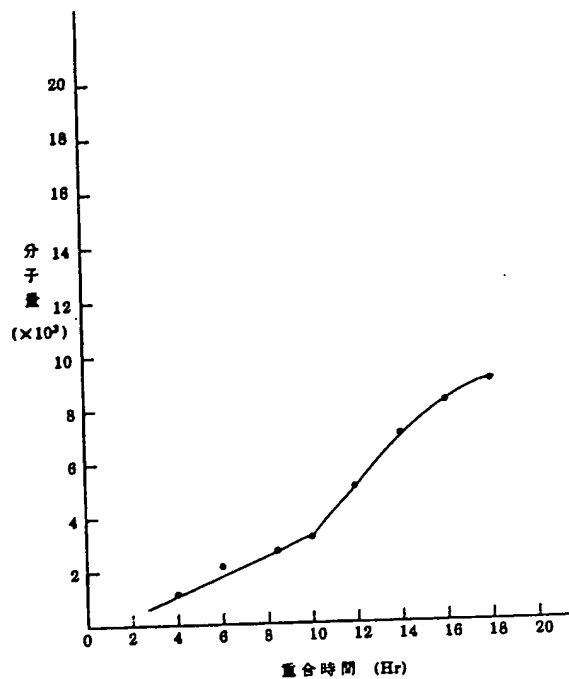
第1図



第2図



第3図



第4図

